

REC'D 09 DEC 1999

WIPO PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)



DE 99/3155

Bescheinigung

EDU

Die ROBERT BOSCH GMBH in Stuttgart/Deutschland hat eine Patentanmeldung
unter der Bezeichnung

"Verfahren zur Herstellung von Kompositwerkstoffen und Vertreter
solcher Kompositwerkstoffe"

am 2. Oktober 1998 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprüng-
lichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig das Symbol
C 04 B 35/596 der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 10. November 1999

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Seiler

Seiler

Aktenzeichen: 198 45 532.1

02.10.1998

Robert Bosch GmbH, 70442 Stuttgart

Verfahren zur Herstellung von Kompositwerkstoffen und Vertreter
solcher Kompositwerkstoffe

Stand der Technik

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Kompositwerkstoffs aus Siliciumnitrid und ein Metallsilicid enthaltendem Ausgangsmaterial durch Gasdrucksintern in einer stickstoffhaltigen Atmosphäre und einen siliciumhaltigen Kompositwerkstoff, dessen siliciumhaltige Komponenten aus Si_3N_4 und einem Metallsilicid bestehen.

Kompositwerkstoffe, die Siliciumnitrid und Metallsilicid enthalten, und Verfahren zu ihrer Herstellung sind bekannt. Die Herstellung solcher Werkstoffe durch einaxiales Heißpressen ist in den DE 37 34 274 C2 und DE 36 06 403 C2, wobei das Ausgangsmaterial Si_3N_4 und als Silicid MoSi_2 enthält, und in der EP 0335 382 A1 beschrieben, wobei das Ausgangsmaterial Si_3N_4 , Mo_5Si_3 als Silicid und Kohlenstoff enthält und der hergestellte Werkstoff als Metallsilicid $\text{Mo}_5\text{Si}_3\text{C}$ oder genauer $\text{Mo}_{5-X}\text{Si}_3\text{C}_{1-Y}$ ($0 \leq X \leq 2$; $0 \leq Y \leq 1$) enthält. Die elektrischen Eigenschaften der so hergestellten Werkstoffe lassen sich gezielt einstellen. Das Verfahren ist apparativ und bezüglich des Energieverbrauchs aufwendig. Komplexere geometrische Strukturen können bei Anwendung des Verfahrens nur mittels einer teuren Hartbearbeitung hergestellt werden.

Die Herstellung hochwarmfester Siliciumnitrid-Kompositwerkstoffe, die eine Verstärkungskomponente aus Me_5Si_3 und darüber hinaus MeSi_2 oder MeSi_2 und Silicide anderer Stöchiometrien

enthalten, ist in der DE 195 00 832 A1 bzw. der EP 0 721 925 A2 offenbart, wobei Me für Metall steht. Ins Ausgangsmaterial werden als Metallsilicid MeSi_2 und Me_5Si_3 oder nur MeSi_2 gemischt. Die Metalle sind bevorzugt aus der Gruppe Molybdän, Wolfram, Chrom, Tantal, Niob, Mangan und Vanadium ausgewählt. Das Sintern erfolgt durch Gasdrucksintern (bei N_2 -Drücken von 100bar), was die endkonturnahe Herstellung von Formkörpern durch Keramikspritzguß oder Pressen mit nachfolgender Grünbearbeitung ermöglicht, oder Heißpressen. Spezielle elektrische Eigenschaften können nicht eingestellt werden.

Die Erfindung und ihre Vorteile

Es ist die Aufgabe der Erfindung, ein apparativ einfaches und energiesparendes Verfahren zur Herstellung von Siliciumnitrid und Metallsilicid enthaltenden Kompositwerkstoffen mit festgelegten elektrischen Eigenschaften, welches es gestattet, Formkörper aus dem Kompositwerkstoff vor dem Sintern endkonturnah herzustellen, und Vertreter solcher Kompositwerkstoffe anzugeben.

Diese Aufgabe wird mit einem Verfahren der eingangs genannten Art, bei dem Me_5Si_3 als das Metallsilicid in das Ausgangsmaterial eingebracht wird, wobei der Stickstoffpartialdruck in Abhängigkeit von der Sintertemperatur derart festgelegt wird, daß an der unteren Grenze des anwendbaren Bereichs Si_3N_4 noch thermodynamisch stabil ist und an der oberen Grenze Me_5Si_3 , und einem Kompositwerkstoff der eingangs genannten Art gelöst, bei dem das Metallsilicid aus der Gruppe Nb_5Si_3 , V_5Si_3 , Ta_5Si_3 und W_5Si_3 ausgewählt ist.

Die Erfinder fanden einen Weg, die Vorteile des Gasdrucksintervfahrens auszunutzen, und trotzdem Kompositwerkstoffe mit festgelegten elektrischen Eigenschaften herzustellen. Sie stellten fest, daß eine definierte Einstellung der elektrischen Eigenschaften bei Anwendung von N_2 -Partialdrücken außerhalb

eines bestimmten Druckbereichs nicht möglich ist. Bei Versuchen fanden sie einen Bereich der N_2 -Partialdrücke bei dem verhindert werden kann, daß im fertigen Kompositwerkstoff außer Si_3N_4 und Me_5Si_3 noch andere Silicium enthaltende Komponenten enthalten sind. Auf diese Weise gelang es ihnen, Kompositwerkstoffe mit festgelegten elektrischen Eigenschaften herzustellen. Das Gasdrucksinterververfahren kommt im Vergleich zum Heißpressen mit einer wesentlich einfacheren Sintervorrichtung aus. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich dichte hochfeste Werkstoffe herstellen. Gegenüber $MeSi_2$ enthaltenden Werkstoffen ist bei Me_5Si_3 enthaltenden die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit sehr gering.

Es ist unkritisch, wenn das Verfahren so durchgeführt wird, daß das Metallsilicid im Kompositwerkstoff einen Kohlenstoffanteil (bevorzugt zwischen etwa 0,3 und etwa 0,6 Maß bezogen auf den Kompositwerkstoff) aufweist, d.h. als $Me_5Si_3(C)$ vorliegt.

Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Verfahrens und der erfindungsgemäßen Kompositwerkstoffe sind in den Unteransprüchen aufgeführt.

Die Zeichnung

Im folgenden wird die Erfindung anhand von durch Zeichnungen erläuterten Ausführungsbeispielen detailliert beschrieben. Es zeigen

Fig. 1 in einem Diagramm aufgetragen über der Sintertemperatur den Logarithmus der unteren und oberen Grenzwerte der beim erfindungsgemäßen Verfahren anwendbaren N_2 -Partialdrücke für die Herstellung eines Mo_5Si_3 enthaltenden Kompositwerkstoffs und

Fig. 2 dasselbe wie die Fig. 1 jedoch für die Herstellung eines Nb_5Si_3 enthaltenden Kompositwerkstoffs.

Die im folgenden beschriebenen Ausführungsbeispiele des erfindungsgemäßen Verfahrens sind zwar besonders vorteilhaft, es sei aber klargestellt, daß sie nur beispielhaft genannt sind, und daß mannigfaltige Abweichungen von ihnen im Rahmen der Ansprüche möglich sind.

Zur Herstellung der Kompositwerkstoffe wird zunächst ein vorkonditioniertes Si_3N_4 -Pulver mit Sinteradditiven, wie Al_2O_3 , Y_2O_3 o.ä., die - bezogen auf den gesamten anorganischen Anteil - weniger als etwa 10 Ma% ausmachen, wobei Ma% für Massenprozent steht, Me_5Si_3 in zweckentsprechenden Masseanteilen und gegebenenfalls organischen Press- und/oder Bindehilfsmitteln unter Zufügung eines organischen Lösungsmittels - bevorzugt - in einer Attritormühle gemischt. Die attritierte Suspension wird beispielsweise in einem Rotationsverdampfer getrocknet. Aus dem getrockneten Pulver können durch kaltisostatisches Pressen bei Drücken zwischen etwa 150 und etwa 250 MPa Formkörper hergestellt werden, die nach dem Preßvorgang durch Grünbearbeitung ihre endgültige Form erhalten können. Weitere Möglichkeiten der Verarbeitung stellen nach dem Einbringen entsprechender Bindemittel der Keramikspritzguß (CIM) oder die Extrusion dar. Zur Entbinderung und/oder zum Vorsintern werden die Formkörper bei etwa 600°C unter einem Druck von 1 bar in einer Inertgasatmosphäre etwa zwei Stunden lang behandelt, wobei die organischen Bestandteile praktisch rückstandslos entfernt werden. Es folgt dann die Hauptsinterung bevorzugt in einem Gasdrucksinterofen bei einer Temperatur im Bereich zwischen etwa 1700°C und etwa 1900°C und bevorzugt zwischen etwa 1800°C und etwa 1900°C unter einem definierten N_2 -Partialdruck (Gesamtdruck zwischen etwa 0,1 MPa und etwa 10 MPa), der so festgelegt wird, daß die Si_3N_4 -Phase und die Me_5Si_3 - bzw. $\text{Me}_5\text{Si}_3(\text{C})$ -Phase während der Sinterverdichtung im thermodynamischen Gleichgewicht vorliegen, d.h. keine chemischen Reaktionen eingehen. Der bei einer bestimmten Temperatur brauchbare Bereich des N_2 -Partialdrucks hängt vom Metallsilicid ab. In den Diagrammen der Fig. 1 und 2 sind die

Bereiche der brauchbaren, in bar gemessenen N_2 -Partialdrücke (P_{N_2}) für Mo_5Si_3 bzw. Nb_5Si_3 enthaltende Mischungen als $\log(P_{N_2} [\text{bar}])$ in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Die jeweils obere und untere begrenzende Kurve genügen für Mo-haltige Mischungen den Gleichungen

$$y_1 = 5,3071 \cdot \ln(T) - 37,014$$

bzw.

$$y_2 = 7,3494 \cdot \ln(T) - 54,124$$

und für Nb-haltige Mischungen den Gleichungen

$$y_1 = 7,8968 \cdot \ln(T) - 58,8$$

bzw.

$$y_2 = 8,2598 \cdot \ln(T) - 62,064,$$

wobei y_1 und y_2 für $\lg(P_{N_2} [\text{bar}])$ -Werte stehen. Unterhalb des begrenzten Bereichs findet eine Reaktion des Si_3N_4 mit Me_5Si_3 statt. Oberhalb des begrenzten Bereichs reagiert das Me_5Si_3 mit Stickstoff. Ermittelt wurden die Kurven in Reihenversuchen, indem bei einer festgelegten Temperatur zwischen etwa 1700 und etwa 1900°C die N_2 -Partialdrücke ermittelt wurden, bei denen das Me_5Si_3 und das Si_3N_4 thermodynamisch stabil vorliegen. Das Kriterium, daß keine Reaktion stattfand, ist jeweils, daß im Röntgendiffraktogramm des gesinterten Werkstoffs nur die gewünschten siliciumhaltigen Phasen gefunden werden. Basierend auf diesen Werten, bekannten Daten, wie Bildungsenthalpien, und thermodynamischen Funktionen wurden dann die σ .g. Gleichungen ermittelt. Das Sintern dauert etwa zwei bis etwa fünf Stunden.

Die Einstellung des spezifischen elektrischen Widerstands der erfindungsgemäß hergestellten Kompositwerkstoffe erfolgt über die Wahl des Metalls im Silicid und den Anteil und die Verteilung des Silicids im Kompositwerkstoff. Außerhalb des jeweiligen Percolationsbereichs können mit $Nb_5Si_3(C)$ enthaltenden Werkstoffen spezifische elektrische Widerstände zwischen etwa $1,7 \cdot 10^{-4} \Omega \text{cm}$ und etwa $1 \cdot 10^{12} \Omega \text{cm}$ und mit $Mo_5Si_3(C)$ enthaltenden Werkstoffen zwischen etwa $1 \cdot 10^{-5} \Omega \text{cm}$ und etwa $1 \cdot 10^{12} \Omega \text{cm}$ reproduzierbar eingestellt werden. Gemessen wird der spezifische Widerstand mittels der Vierspitzenmethode.

Mittels qualitativer und quantitativer chemischer und physikalisch-chemischer Analysen und der röntgenographischen Phasenanalyse kann nachgewiesen werden, daß die gesinterten Werkstoffe - abgesehen vom Kohlenstoffgehalt und ohne Berücksichtigung der organischen Bestandteile - dieselbe Zusammensetzung haben wie die Mischung, von der bei der Herstellung ausgegangen wurde. Der Kohlenstoff in dem Metallsilicid ist bei Sinterung in einem Graphitofen bevorzugt mit einem auf den Kompositwerkstoff bezogenen Anteil zwischen etwa 0,3 und etwa 0,6 Ma% und besonders bevorzugt von etwa 0,5 Ma% enthalten. Die Raumtemperaturfestigkeiten der Kompositwerkstoffe liegen nicht unter 500 MPa.

Me kann außer für Niob und Molybdän mit vergleichbaren Erfolgen für alle Metalle der 5. und 6. Nebengruppe des Periodensystems, insbesondere für Vanadium, Tantal, Chrom und Wolfram, stehen.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im folgenden anhand von zwei speziellen Beispielen noch genauer beschrieben.

Beispiel 1

Das Ausgangsmaterial wurde aus 36 Ma% Si_3N_4 , 1,7 Ma% Al_2O_3 , 2,38 Ma% Y_2O_3 , 60 Nb₅Si₃ Ma% und üblichen Preß- und Bindehilfsmitteln gemischt. Die mittlere Korngröße des Si_3N_4 war 0,7 μm und die des Nb₅Si₃ 7 μm . Nach der kaltisostatischen Verdichtung bei 200 MPa erfolgte bei bis zu 600°C eine Vorsinterung unter einem Inertgas, wobei Argon verwendet wurde (es hätte auch Stickstoff eingesetzt werden können). Anschließend wurde bei einem N₂-Partialdruck von 0,5 MPa (Gesamtdruck 1 MPa) und 1800°C in einem Graphitofen gesintert.

Der erhaltene Kompositwerkstoff hatte eine Dichte von 97% der Werkstoffdichte. Die nach dem Sintern durchgeführte röntgenographische Phasenanalyse ergab als siliciumhaltige Phasen ausschließlich Si_3N_4 und Nb₅Si₃(C). Als spezifischer

elektrischer Widerstand wurde $3.6 \cdot 10^{-3} \Omega \text{cm}$ bei 25°C ermittelt.
Der Temperaturkoeffizient des spezifischen elektrischen Widerstands betrug $2 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$.

Beispiel 2

~~Außer daß die anorganischen Bestandteile des Ausgangsmaterials~~
aus 54 Ma% Si_3N_4 , 2,6 Ma% Al_2O_3 , 3,4 Ma% Y_2O_3 , 40 Nb_5Si_3 Ma%
bestanden, wurde das Verfahren in derselben Weise wie im
Beispiel 1 durchgeführt.

Gemäß den Untersuchungen des gesinterten Werkstoffs betrug die
erzielte Werkstoffdichte ebenfalls 97%, ergab die röntgenogra-
phische Phasenanalyse als siliciumhaltige Phasen ausschließlich
 Si_3N_4 und $\text{Nb}_5\text{Si}_3(\text{C})$, als spezifischer elektrischer Widerstand
wurde $2 \cdot 10^2 \Omega \text{cm}$ bei 25°C ermittelt.

02.10.1998

Robert Bosch GmbH, 70442 Stuttgart

Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Kompositwerkstoffs aus einem Siliciumnitrid und Metallsilicid enthaltenden Ausgangsmaterial durch Gasdrucksintern in einer stickstoffhaltigen Atmosphäre, dadurch gekennzeichnet, daß als Metallsilicid Me_5Si_3 in das Ausgangsmaterial eingebracht wird, daß der Stickstoffpartialdruck in Abhängigkeit von der Sintertemperatur derart festgelegt wird, daß an der unteren Grenze des anwendbaren Bereichs Si_3N_4 noch stabil ist und an der oberen Grenze Me_5Si_3 .
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Metall im Silicid aus einem Metall der 5. oder 6. Nebengruppe ausgewählt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Metall aus der Gruppe Mo, Nb, V, Nb, Ta und W ausgewählt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß ein Gewichtsverhältnis von Si_3N_4 : Me_5Si_3 zwischen etwa 20:80 und etwa 80:20 eingestellt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß dem Ausgangsmaterial Sinteradditive zugefügt werden.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Sinteradditive Aluminiumoxid und/oder Yttriumoxid und/oder ähnlich wirkende Materialien zugefügt werden.
7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet,

daß der Anteil der Sinteradditive in der Ausgangsmischung bei < etwa 10 Gew.-% gehalten wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß dem Ausgangsmaterial Press- und/oder Bindehilfsmittel zugesetzt werden.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Ausgangsmaterial gemahlen wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Ausgangsmaterial durch Keramikspritzguß oder isostatisches Kaltpressen und ggf. anschließende Grünbearbeitung in eine gewünschte Form gebracht wird.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Ausgangsmaterial kaltisostatisch bei einem Druck zwischen etwa 100 und etwa 300 MPa verdichtet wird.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Ausgangsmaterial vor dem Sintern einem Vorsintern unterworfen wird.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß bei einer Temperatur zwischen etwa 500 und etwa 700°C vorgesintert wird.

14. Verfahren nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß bei einem Druck zwischen etwa 0,05 und etwa 0,2 MPa vorgesintert wird.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen etwa 1700 und etwa 1900°C gesintert wird.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch

gekennzeichnet, daß bei einem N₂-Partialdruck zwischen etwa 0,5 und etwa 1,0 MPa gesintert wird.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß als Metall Molybdän verwendet wird, und daß in Abhängigkeit von der Temperatur die obere Grenze des N₂-Partialdrucks (p_{N2}) gemäß der Gleichung

$$y_1 = 5,3071 \cdot \ln(T) - 37,014$$

und die untere Grenze gemäß der Gleichung

$$y_2 = 7,3494 \cdot \ln(T) - 54,124$$

festgelegt wird, wobei y₁ und y₂ für lg(p_{N2} [bar])-Werte stehen.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß als Metall Niob verwendet wird, und daß in Abhängigkeit von der Temperatur die obere Grenze des N₂-Partialdrucks (p_{N2}) gemäß der Gleichung

$$y_1 = 7,8968 \cdot \ln(T) - 58,8$$

und die untere Grenze gemäß der Gleichung

$$y_2 = 8,2598 \cdot \ln(T) - 62,064$$

festgelegt wird, wobei y₁ und y₂ für lg(p_{N2} [bar])-Werte stehen.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß das Sintern in einem Gasdrucksinterofen durchgeführt wird.

20. Siliciumhaltiger Kompositwerkstoff, dessen siliciumhaltige Komponenten aus Si₃N₄ und einem Metallsilicid bestehen, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallsilicid aus der Gruppe Nb₅Si₃, V₅Si₃, Ta₅Si₃ und W₅Si₃ ausgewählt ist.

21. Kompositwerkstoff nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallsilicid Kohlenstoff enthält.

22. Kompositwerkstoff nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet,

daß das Metallsilicid Kohlenstoff mit einem auf den Kompositwerkstoff bezogenen Anteil von etwa 0,3 bis etwa 0,6 Ma% enthält.

23. Kompositwerkstoff nach einem der Ansprüche 20 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß das Massenverhältnis von $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{Me}_5\text{Si}_3$ zwischen etwa 20:80 und etwa 80:20 liegt.

24. Kompositwerkstoff nach einem der Ansprüche 20 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß dem Ausgangsmaterial Sinteradditive zugefügt werden.

25. Kompositwerkstoff nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß die Sinteradditive aus Aluminiumoxid und/oder Yttriumoxid und/oder ähnlich wirkenden Materialien bestehen.

26. Kompositwerkstoff nach Anspruch 24 oder 25, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Sinteradditive in der Ausgangsmischung bei < etwa 10 Gew.-% liegt.

27. Kompositwerkstoff nach einem der Ansprüche 20 bis 26, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallsilicid Nb_5Si_3 ist.

02.10.1998

Robert Bosch GmbH, 70442 Stuttgart

Verfahren zur Herstellung von Kompositwerkstoffen und Vertreter
solcher Werkstoffe

Zusammenfassung

Um Siliciumnitrid und Metallsilicid enthaltende Kompositwerkstoffe mit festgelegten elektrischen Eigenschaften mit geringem apparativem Aufwand und energiesparend herzustellen, wobei es möglich sein soll, Formkörper aus den Kompositwerkstoffen vor dem Sintern endkonturnah zu erzeugen, und Vertreter solcher Kompositwerkstoffe anzugeben, wird ein Verfahren, bei dem ein Si_3N_4 und Metallsilicid enthaltendes Ausgangsmaterial dem Gasdrucksintern in einer stickstoffhaltigen Atmosphäre unterworfen wird, bei dem als Metallsilicid Me_5Si_3 in das Ausgangsmaterial eingebracht wird, bei dem der Stickstoffpartialdruck in Abhängigkeit von der Sintertemperatur derart festgelegt wird, daß an der unteren Grenze des anwendbaren Bereichs Si_3N_4 noch stabil ist und an der oberen Grenze Me_5Si_3 , und ein siliciumhaltiger Kompositwerkstoff vorgeschlagen, dessen siliciumhaltige Komponenten aus Si_3N_4 und einem Metallsilicid bestehen, wobei das Metallsilicid aus der Gruppe Nb_5Si_3 , V_5Si_3 , Ta_5Si_3 und W_5Si_3 ausgewählt ist.

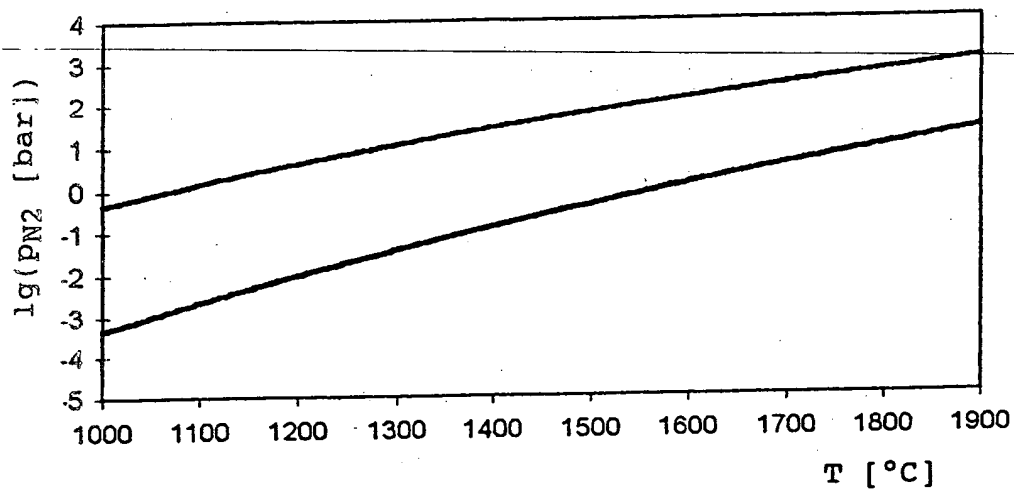


Fig. 1

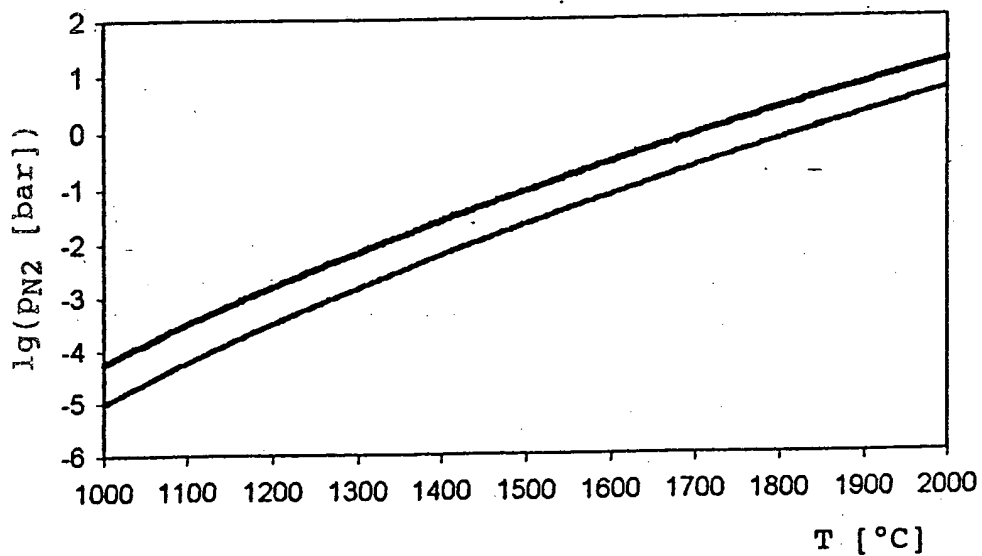


Fig. 2